

УДК 628.162:66.097.718

МАКАРЕНКО І. М., к.т.н., с.н.с.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

МАЛОВІДХОДНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОПРІСНЕННЯ ВОДИ

Вивчені процеси реагентного, іонообмінного та нанофільтраційного опріснення води. Показано, що в разі застосування реагентів на основі гідроксаалюмінату натрію під час реагентного пом'якшення води можна суттєво зменшити її жорсткість. Цьому сприяє також застосування слабокислотних катіонів у кислій формі на першій стадії катіонування. Ці катіоніти дозволяють також підвищити стабільність води до утворення осаду в баромембраних процесах. Вирішено проблему перероблення відпрацьованих елюатів.

Ключові слова: опріснення води, реагентне пом'якшення води, слабокислотний катіоніт, іонофільтрація.

© Макаренко І. М., 2014.

Постановка проблеми. Відомо, що промислові регіони України відчувають брак високоякісної питної води, малі ріки втрачають статус джерел централізованого і нецентралізованого водопостачання внаслідок їхнього забруднення. Натепер перспективними є такі напрями раціонального використання водних ресурсів: більше повне використання і розширене відновлення ресурсів прісних вод; розроблення нових технологічних процесів, що дозволяють попередити забруднення водойм; застосування високоефективних методів очищення поверхневих і стічних вод.

Актуальною є й проблема засолення поверхневих і підземних вод у низці регіонів України в силу природних факторів та антропогенного впливу. Ситуація ускладнюється тим, що застосування сучасних технологій демінералізації призводить до утворення концентратів та елюатів, для яких не вирішено проблему перероблення та утилізації.

Метою статті є опис розроблених маловідходних технологій знесолення води, що в цілому забезпечують раціональне використання водних ресурсів та сприяють відновленню природних водойм.

Виклад основного матеріалу. Розроблена маловідходна технологія знесолення води (рис. 1) базується на реагентному глибокому пом'якшенні води, що зменшує її залишкову жорсткість до 0,2...0,8 мг-екв/дм³, та іонообмінному очищенні води з електрохімічним переробленням регенераційних розчинів [1-3].

Глибоке пом'якшення води під час реагентного пом'якшення забезпечується обробленням води вапном, содою та реагентом типу РІКС-А в освітлювачі із завислим шаром осаду 6. Освітлена й відфільтрована на фільтрі 7 вода має жорсткість 0,1...0,5 мг-екв/дм³, на відміну від реальних виробництв, де цей показник становить 2,7...4,3 мг-екв/дм³. Залишкова лужність води – 1,5...2,0 мг-екв/дм³. Це дозволяє на першій стадії катіонування використовувати слабокислотний катіоніт DOWEX MAC-3 у H⁺-формі (фільтр 11), завдяки чому жорсткість води зменшується до 0,1 мг-екв/дм³, повністю видаляються йони алюмінію та заліза, якщо вони присутні в пом'якшенні воді. На другій стадії катіонування застосовують сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 у кислій формі (фільтр 14), що вилучає з води залишки йонів жорсткості та однозарядні катіони (переважно йони натрію). Хлориди й сульфати вилучають з води на аніонообмінному фільтрі 17, заповненому низькоосновним аніонітом DOWEX Marathon WBA.

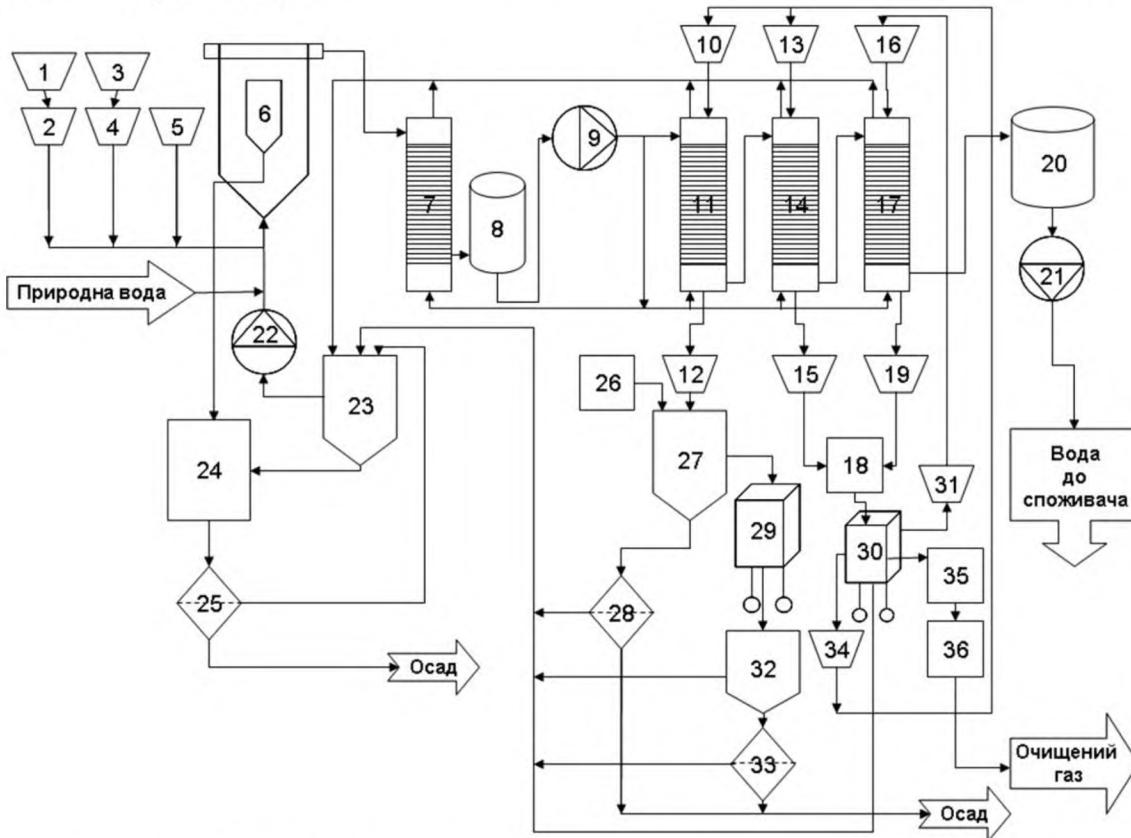
Катіонообмінні фільтри регенерують розчинами сірчаної кислоти. Слабокислотний катіоніт, на якому сорбуються йони жорсткості (основна маса йонів кальцію), регенерують 2-відсотковим розчином сірчаної кислоти, що подають із витратного бака 10 і збирають у резервуарі 12.

Після оброблення розчину магнезитом в реакторі 27 із розчину вилучають осад карбонату кальцію, що зневоднюються на фільтр-пресі 28, а розчин сульфату магнію піддають електролізу в трикамерному електролізерах 29 з двома аніонообмінними мембраними MA-41. При цьому в анодній камері накопичується сірчана кислота, яку використовують для регенерації катіоніту, а в робочій зоні відбувається гідроліз іонів магнію.

Гідроксид магнію відокремлюють від води у відстійнику 32 і після зневоднення на фільтр-пресі 33 спрямовують на перероблення й захоронення. Фільтрати, так само як і знесолену воду з електролізерах 29 і 30, спрямовують у резервуар 23. Туди ж подають промивні води з механічного фільтра 7 і воду з іонообмінних фільтрів. Освітлену воду використовують повторно.

Кислі регенераційні розчини з фільтра 14 і лужні розчини із фільтра 17 збирають відповідно в резервуари 15 і 19, подають у нейтралізатор 18, а потім – у трикамерний електролізер 30. У катодній камері, відокремленій від робочої зони мемброною МК-40, накопичується розчин лугу, який потім застосовують для регенерації аніонообмінного фільтра 17. В анодній камері, відокремленій від робочої зони мемброною МА-

41, накопичується сірчана кислота й виділяється активний хлор. Кислоту використовують для регенерації катіоніту, а активний хлор поглинають розчином лугу з отриманням гіпохлориту натрію. Останній використовують для знезараження води.



1, 2 – розчинний і витратний баки вапна; 3, 4 – розчинний і витратний баки соди; 5 – витратний бак коагуланту; 6 – освітлювач; 7 – механічний фільтр; 8 – резервуар вапнованої води; 9, 21, 22 – насоси; 10, 13 – витратні баки розчину H_2SO_4 ; 11 – катіонообмінний фільтр; 12, 15 – резервуари відпрацьованих кислих розчинів; 14 – катіонообмінний фільтр; 16 – резервуар із розчином лугу; 17 – анонообмінний фільтр; 18 – нейтралізатор; 19 – резервуар відпрацьованого лужного розчину; 20 – резервуар знесоленої води; 23 – резервуар відстійник; 24 – шламосховище; 25, 28, 33 – фільтр-прес; 26 – дозатор магнезиту; 27 – реактор; 29, 30 – електролізери; 31 – резервуар розчину лугу; 32 – відстійник; 34 – резервуар розчину кислоти; 35 – адсорбер активного хлору; 36 – дехлоратор

Рис. 1 – Технологічна схема маловідходної установки знесолення води

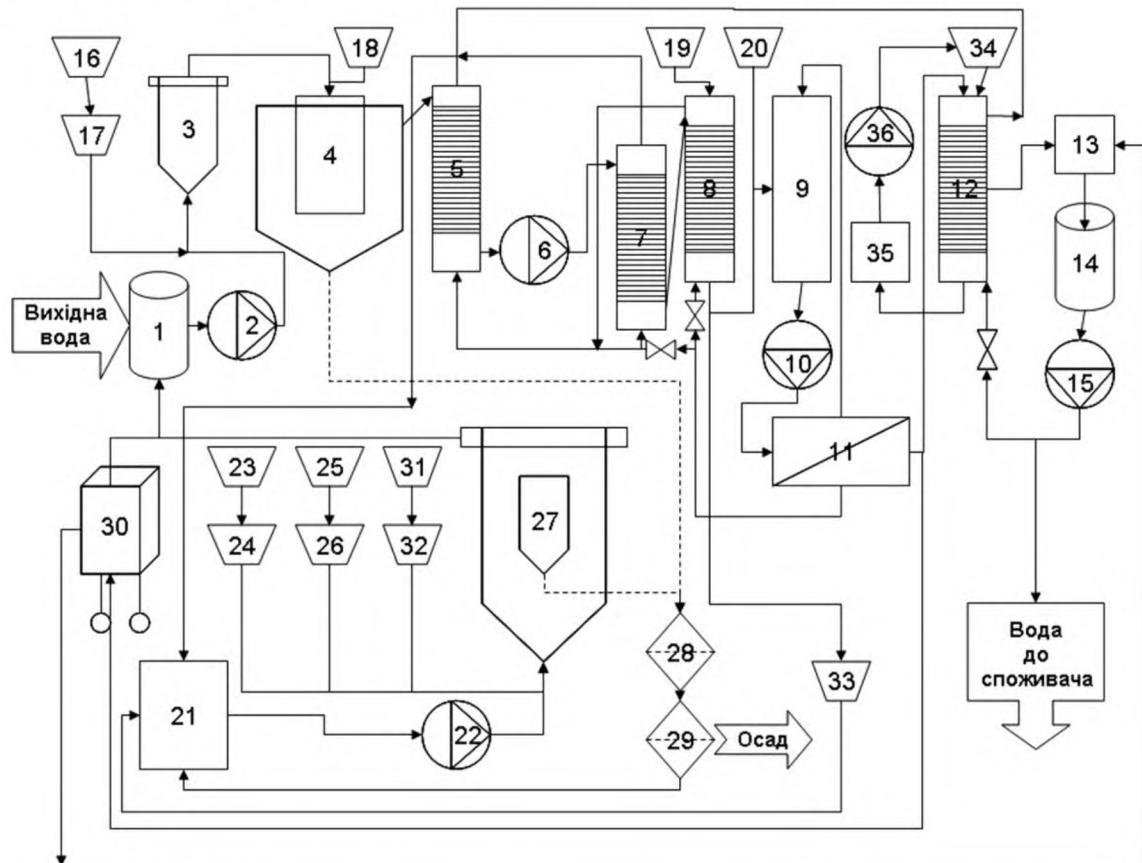
Таким чином, розроблена технологія передбачає повне перероблення рідких відходів. Відходи у вигляді осадів карбонату кальцію та оксиду магнію є нетоксичними. Їх можна використовувати для виробництва будівельних матеріалів, технічного гідроксиду магнію й карбонату кальцію. Okрім цього, їх можна захоронювати з побутовими відходами.

Основою маловідходної технології демінералізації солонуватих вод (рис. 2) є результати стабілізаційного оброблення води на слабокислотному катіоніті в кислій формі та вилучення сульфатів із концентратів під час їхнього пом'якшення вапном [3-5].

Особливістю процесу є те, що природні води в суміші із шахтними водами часто характеризуються підвищеним вмістом сульфатів ($400\ldots800$ мг/дм 3) і підвищеною жорсткістю за концентрації хлоридів до $100\ldots150$ мг/дм 3 . Якщо врахувати, що хлориди майже не затримуються нанофільтрацією мембрanoю, головною проблемою створення безвідходної технології є вилучення сульфатів із концентратів за їхнього глибокого пом'якшення [4, 5].

Попереднє освітлення води здійснюють, обробляючи її коагулантом і флокулянтом під час двостадійного фільтрування (3, 4, 5, 7). Як коагулант використовують високоосновні гідроксохлориди алюмінію, як флокулянт – модифікований поліакриламід. Для стабілізації води щодо осадковідкладень на мембрanoі воду

пропускають крізь катіонообмінний фільтр 8, заповнений слабокислотним катіонітом у кислій формі. При цьому лужність розчину знижується до нуля, pH – до 2,7...4,0, концентрація іонів кальцію – менше, аніж до 1,50 мг-екв/дм³. Навіть за відбору пермеату понад 90 %, концентрація сульфату кальцію в концентраті не перевищує 20 мг-екв/дм³ (1360 мг/дм³), що значно менше, аніж розчинність гіпсу у воді.



1 – резервуар природної води; 2, 6, 10, 15, 22, 36 – насоси; 3 – змішувач; 4 – вертикальний відстійник із водоворотною камерою пластівцевутворення; 5, 7 – механічні фільтри; 8 – катіонообмінний фільтр; 9 – резервуар освітленої води; 11 – нанофільтраційна установка; 12 – катіонообмінний фільтр; 13 – контактний резервуар; 14 – резервуар очищеної води; 16, 25, 31 – баки розчинів коагулянтів; 17, 26, 32 – витратні баки коагулянтів; 18, 19, 20 – витратні баки флокулянту, розчину сірчаної кислоти, розчину сульфіту натрію; 21 – резервуар для збору концентратів; 23, 24 – розчинний і витратний баки вапна; 27 – освітлювач із завислим шаром осаду; 28 – шламосховище; 29 – фільтр-прес; 30 – електролізер; 33, 35 – резервуари відпрацьованого регенераційного розчину; 34 – витратний бак розчину соди (вапна)

Рис. 2 – Технологічна схема очищення води з підвищеною мінералізацією

У такому випадку не потрібно використовувати антискаланти та здійснювати регенераційне кислотне промивання мембрани. Натомість кислоту, необхідну для промивання мембрани, витрачають на регенерування слабокислотного катіоніту. При цьому відбирають лише нейтральну частину регенераційного розчину. При цьому ступінь регенерації становить понад 80 % у разі використання сірчаної кислоти з концентрацією 2,0 %.

За концентрацією сульфатів кальцію й магнію регенераційний розчин після відстоювання нерозчинного гіпсу є близьким до концентрату нанофільтраційного очищення води. Тому цей розчин разом із концентратом спрямовують на повторне очищення. Відпрацьований концентрат із нанофільтраційної установки пропускають крізь катіонообмінний фільтр 8 у Ca^{2+} , Mg^{2+} -формі для його розпушування перед регенеруванням, потім використовують для промивання механічних фільтрів 7 і 5. Під час промивання механічних фільтрів концентрат доцільно пропускати крізь відпрацьований катіонообмінний фільтр 8. Це забезпечує спущування іоніту, часткову регенерацію фільтра й нейтралізацію концентрату (рН зростає з 3,5...4,0 до 6,5...7,2).

Для знезараження води використовують електроліз 30, що забезпечує утворення гіпохлориту натрію з розчину хлористого натрію. Розчин хлориду натрію готують із використанням очищеної води, що не пройшла стадію мінералізації.

Воду знезаражують у дві стадії. На першій стадії обробляють природну воду для знезараження води та окислення ліофільних колоїдних домішок. На другій стадії воду знезаражують перед резервуаром очищеної води, щоб запобігти вторинному зараженню під час транспортування. При підготовці технічної води вторинне оброблення гіпохлоритом натрію є необов'язковим.

Перед нанофільтраційною установкою 11 воду дехлорують дозуванням сульфіту натрію 20, щоб запобігти деструкції мембрани у нанофільтраційній установці під дією активного хлору.

Для доведення pH пермеату до нейтральних значень і коригування вмісту йонів жорсткості (для питної води) пермеат пропускають крізь іонообмінний фільтр 12. При цьому pH досягає 6,5...7,2. У разі використання іоніту в Ca^{2+} -формі жорсткість очищеної води становить 1,5 мг-екв/дм³ (необхідний рівень для питної води). У той же спосіб, використовуючи іоніт у K^+ -формі, у воду можна дозувати в розрахованій кількості біогенний елемент, наприклад калій. Для технічної води краще використовувати іоніт в Na^+ -формі.

Концентрат, регенераційний розчин, промивні води, фільтрат зневоднення осаду на фільтр-пресі 29 очищають, обробляючи їх в освітлювачі із завислим шаром осаду 27 вапном (із баків 23, 24), 2/3 гідроксохлоридом алюмінію (із баків 25, 26) і гідроксоалюмінатом натрію (із баків 31, 32).

При цьому йони магнію гідролізуються, а йони кальцію й сульфати випадають у вигляді сульфогідроксоалюмінату кальцію. Залишкова жорсткість освітленої води становить 1...5 мг-екв/дм³, вміст сульфатів – 50...350 мг/дм³, що нижче, аніж у природній воді Ісаківського водосховища. Тому освітлений концентрат подають у голову очисних споруд 1. Осад з освітлювача 27 і вертикального відстійника 4 спрямовують у фільтр-прес для зневоднення. Фільтрат повертають для повторного використання. Осад із вологістю 50 % доцільно використовувати для виробництва будівельних матеріалів та як в'яжучу речовину. Він є нетоксичним, тому його можна захоронювати із побутовими відходами.

Розчин, що використовують для регенерації іонообмінного фільтра 12, можна застосовувати багаторазово. У відпрацьованому фільтраті достатньо відкоригувати вміст соди, поташу чи вапна. Промивні води після промивання цього фільтра спрямовують у резервуар 21 і далі – на повторне використання.

Розроблена технологія забезпечує високоефективне очищення води, зменшуючи загальний рівень її мінералізації з 1500 до 150...200 мг/дм³, жорсткість – із 8...10 до 0,2...1,5 мг-екв/дм³, із повним вилученням завислих і колоїдних частинок.

Висновки. Розроблено дві комплексні маловідходні технології знесолення природних і стічних вод із підвищеною мінералізацією, що передбачають повне перероблення рідких відходів та утилізацію одержаних твердих осадів.

Список використаної літератури

1. Гомеля Н. Д. Глубокое умягчение воды гидроксоалюминатом натрия для замкнутых систем водопользования / Н. Д. Гомеля, Е. Н. Панов, Т. А. Шаблій // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 15-19.
2. Макаренко И. Н. Применение гидроксоалюмината натрия при кондиционировании воды для систем охлаждения в промышленности и энергетике / И. Н. Макаренко, Т. А. Шаблій, Т. В. Крысенко // Химия и технология воды. – 2009. – Т. 31. – № 5. – С. 542-551.
3. Гомеля М. Д. Сучасні методи кондиціонування та очистки води в промисловості / М. Д. Гомеля, В. М. Радовенчик, Т. О. Шаблій. – К. : Графіка, 2007. – 168 с.
4. Рисухін В. В. Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією / В. В. Рисухін, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/3 (53). – С. 51-55.
5. Шаблій Т. О. Очищення мінералізованих стічних вод від сульфатів та їх пом'якшення / Т. О. Шаблій, В. В. Рисухін, М. Д. Гомеля // Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХП». – 2011. – № 43. – С. 31-38.

Надійшла до редакції 11.09.2014

Makarenko I. M.

LOW-WASTE TECHNOLOGY FOR WATER DESALINATION

Processes of reagent, ion-exchange and nanofiltration water desalination have been studied. Using reagents based on sodium hydroxide aluminate at reagent softening, it is possible to reduce residual hardness to 0.1–0.5 mg-eq/dm³ that allows to significantly decreasing reagents consumption for ion-exchange water demineralization. The applica-

tion of weak-acid cationite in acid form at the first stage of cation exchange promotes this process. At the reagent softening with sodium hydroxoaluminate, alkalinity of softened water always exceeds its hardness. The application of weak-acid cationite in acid form for the treatment of water with superalkalinity promotes to better remove hardness ions. Acidic regeneration of weak-acid cationites in Ca^{2+} , Mg^{2+} -forms requires lower acid consumption, that help to avoid the formation of large amounts of acidic waste streams, compared to strong-acid cationites. Two-stage regeneration of weak-acid cationites allows to completely avoiding acidic waste which is impossible for strong-acid cationites. It largely eases the treatment of such solutions.

The application of weak-acid cationites in acid form at the water pre-treatment stage also gives the possibility of increase its stability towards sediments formation at baromembrane water clarification. In this case carbonates and hydrocarbonates are completely removes in form of carbon dioxide. The residual calcium concentration is rather low to form gypsum sediments on the membranes at baromembrane water desalinization.

The study takes into consideration up-to-date achievements in electrochemical treatment of waste – eluates after ion-exchange water demineralization and concentrates after baromembrane desalinization, at the application of ion-exchange membranes. The developed approaches allows to process concentrated salt solutions into useful products – hydrochloric and sulphuric acids, alkali, sodium hypochlorite and other oxidized chlorine compounds. Obtained solutions can be used in proposed water treatment technologies and other technological processes of water conditioning: at regeneration of cation-exchange filters, water disinfection.

Based on the precipitation of sulphates and hardness ions from concentrates after nanofiltration water treatment, technical solution of the utilization of such wastes has been developed. They are based on application of high-based aluminum coagulants together with lime that form low-soluble calcium sulphohydroxoaluminate, calcium carbonate and magnesium hydroxide. These solids are useable for the production of construction materials. The mineralization level of treated water is below 1000 mg/dm³. Combining of sodium hydroxoaluminate and aluminum hydroxychloride makes possible to regulate pH and mineralization level of the treated water.

The conditions for processing of chloride-and sulphate-containing eluates were defined. The technology involves the application of three-cell electrolyzer, where alkali is concentrated in cathode area and sulphuric and hydrochloric acid – in anode area. At that chlorides are oxidized to active chlorine that separates from acid solution and is adsorbed by alkali, forming sodium hypochlorite.

Keywords: water desalinization, reagent water softening, weak-acid cationite, nanofiltration.

References:

1. Gomelja N. D. Glubokoe umjagchenye vody gydroksualjumynatom natryja dlja zamknutih system vodopol'zovanyja [Deep water softening with sodium hydroxoaluminate for closed water use systems] / N. D. Gomelja, E. N. Panov, T. A. Shablyj // Ekologija i promishlennost'. – 2009. – 1. – S. 15-19.
 2. Makarenko Y. N. Prymenenye gydroksualjumynata natryja pry kondycyonrovannya vodi dlja system ohlazhdennyja v promishlennosti y energetyke [Application of sodium hydroxoaluminate for water conditioning for cooling systems in industry and energy] / Y. N. Makarenko, T. A. Shablyj, T. V. Krisenko // Hymija i tehnologija vodi. – 2009. – V. 31. – 5. – S. 542-551.
 3. Ghomelja M. D. Suchasni metody kondycionuvannja ta ochystky vody v promyslovosti [Modern methods of conditioning and water treatment industry] / M. D. Ghomelja, V. M. Radovenchyk, T. O. Shablij. – K. : Ghrafika, 2007. – 168 s.
 4. Rysukhin V. V. Pererobka koncentrativ, shho utvorjujutsja pry nanofiltracijnomu ochyshchenni vod z pidvyshhenoju mineralizacijeju [Processing of concentrates, which are formed during nanofiltration water with high salinity] / V. V. Rysukhin, T. O. Shablij, M. D. Ghomelja // Vostochno-evropejskyj zhurnal peredovikh tekhnologij. – 2011. – 5/3 (53). – S. 51-55.
 5. Shablij T. O. Ochyshchennja mineralizovanykh stichnykh vod vid suljfativ ta jikh pom'jakshennja [Cleaning of mineralized waste water from sulfates and mitigation] / T. O. Shablij, V. V. Rysukhin, M. D. Ghomelja // Visnyk nacionaljnogho tekhnichnogho universytetu «KhPI». – 2011. – 43. – S. 31-38.
-